### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 12. September 2002 (12.09.2002)

**PC**T

## (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/070279 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B42D 15/00, 15/10, G07D 7/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02405

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. März 2002 (05.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 11 116.9 8. März 2001 (08.03.2001) Db

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE/DE]; Prinzregentenstrasse 159, 81667 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GIERING, Thomas [DE/DE]; Xaver-Hamberger-Weg 19, 85614 Kirchseeon (DE). HOPPE, Rainer [DE/DE]; Düsseldorfer Strasse 23, 90425 Nürnberg (DE). STAHR, Fritz [DE/DE]; Saalangerstrasse 33, 82377 Penzberg (DE).
- (74) Anwalt: KLUNKER, SCHMITT-NILSON, HIRSCH; Winzererstrasse 106, 80797 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GII, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: VALUE DOCUMENT

(54) Bezeichnung: WERTDOKUMENT

(57) **Abstract:** The invention relates to a value document having at least one authenticity feature in the form of a doped-matrix-lattice based luminescent substance. The doped matrix lattice has a strong crystal field and is doped with at least one chromophore of electron configuration (3d)?2  $\iota$ .

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von dotierten Wirtsgittern. Das Wirtsgitter weist ein starkes Kristallfeld auf und ist mit wenigstens einem Chromophor der Elektronenkonfiguration (3d)?2 ¿dotiert.



#### Wertdokument

Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von Wirtsgittern, die mit Chromophoren der Elektronenkonfiguration (3d)<sup>2</sup> dotiert sind.

Unter der Bezeichnung "Wertdokument" sind im Rahmen der Erfindung Banknoten, Schecks, Aktien, Wertmarken, Ausweise, Kreditkarten, Pässe und auch andere Dokumente sowie Etiketten, Siegel, Verpackungen oder andere Elemente für die Produktsicherung zu verstehen.

Die Absicherung von Wertdokumenten gegen Fälschung mittels lumineszierender Substanzen ist bereits seit langem bekannt. Auch die Verwendung von Seltenerdmetallen wurde in diesem Zusammenhang bereits diskutiert. Sie haben den Vorteil, dass sie schmalbandige charakteristische Spektrallinien aufweisen, die einen sicheren Nachweis und die Abgrenzung gegen andere Spektren erleichtern. Vorzugsweise werden Stoffe verwendet, bei denen entweder die Absorption oder die Emission außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegen.

Liegen die Emissionen bei Wellenlängen zwischen ca. 400 nm und ca. 700 nm, so sind die lumineszierenden Substanzen bei geeigneter Anregung mit dem Auge nachweisbar. Für manche Anwendungen ist dies erwünscht, z.B. bei der Echtheitsüberprüfung durch Beleuchtung mit UV-Licht. Für andere Anwendungen ist es hingegen von Vorteil, wenn die Emission außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegt, da dann spezielle Detektoren zum Nachweis der Stoffe notwendig sind.

Luminophore mit charakteristischen Eigenschaften, die sich zur Absicherung von Wertdokumenten und insbesondere für eine automatische Echtheitser-

kennung eignen, sind jedoch in ihrer Zahl beschränkt. Die meisten anorganischen und organischen Luminophore haben uncharakteristische, breite Spektren und sind überdies oft handelsüblich. Dies erschwert ihre Identifizierung und macht die gleichzeitige Verwendung mehrerer dieser Stoffe unpraktikabel.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Anzahl von Luminophoren, die sich als Echtheitskennzeichnung für Wertdokumente eignen, zu erhöhen, und insbesondere Wertdokumente mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen zu schaffen, die sich von Wertdokumenten mit bisher bekannten Luminophoren durch ein charakteristisch abgeändertes Anregungs- und/oder Emissionsspektrum unterscheiden.

5

20

25

Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus den unabhängigen Ansprüchen. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, dass die mit zunehmender Emissionswellenlänge im IR-Spektralbereich schwierige Nachweisbarkeit bestimmter Lumineszenzen sehr vorteilhaft zur Erhöhung des Fälschungsschutzes genutzt werden kann.

Erfindungsgemäß wird zur Absicherung von Wertdokumenten mindestens eine lumineszierende Substanz verwendet, deren Emissionsspektrum außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs, vorzugsweise sogar außerhalb der Ansprechempfindlichkeit von Silicium-Detektoren liegt.

Die für die erfindungsgemäße Echtheitsabsicherung geeigneten Stoffe sind lumineszierende Substanzen auf der Basis von Wirtsgittern, die mit Chromophoren der Elektronenkonfiguration (3d)<sup>2</sup> dotiert sind. Dabei kann es sich um Chromophore einer Sorte oder um ein Gemisch von wenigstens zwei verschiedenen Chromophoren handeln. Bei den erfindungsgemäßen Chromophoren handelt es sich vorzugsweise um die Übergangsmetalle Titan inder Oxidationsstufe Ti<sup>2+</sup>, im Folgenden Ti(II), Vanadium in der Oxidationsstufe V<sup>3+</sup>, im Folgenden V(III), Chrom in der Oxidationsstufe Cr<sup>4+</sup>, im Folgenden Cr(IV), Mangan in der Oxidationsstufe Mn<sup>5+</sup>, im Folgenden Mn(V), und Eisen in der Oxidationsstufe Fe<sup>6+</sup>, im Folgenden Fe(VI).

Bei den Wirtsgittern handelt es sich um anorganische Matrizen oder organische Chelate, z.B. Apatite, Spodiosite, Palmierite, Forsterit, Brushite, Dahllite, Ellestadite, Francolite, Monetite, Morinite, Whitlockite, Wilkeite, Voelckerite, Pyromorphite, Granate, Perovskite, Olivine sowie bestimmte Silicate, Titanate, Vanadate, Phosphate, Sulfate, Aluminate, Zirkonate.

15

5

Bevorzugt handelt es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

[Baa Cab Src Pbd Cde (Pf Vg Ash Sij Sk Crl O4)3 Fm Cln Brp (OH)q]x, wobei

25 f, g, h, j, k, l, m, n, p, q jeweils von 0 bis 1 reichen.

Ein weiter bevorzugtes Wirtsgitter ist eine Verbindung der Formel: [Mga Bab Cac Srd Pbe Cdf] [Pg Vh Asj Sik Sl Crm] O4 [Fn Clp Brq (OH)r], wobei a + b + c + d + e + f = 2;

$$g + h + j + k + l + m = 1;$$
  
 $n + p + q + r = 1;$  und  
 $a, b, c, d, e, f$  jeweils von 0 bis 2; und  
 $g, h, j, k, l, m, n, p, q, r$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

5

Weiter eignet sich als Wirtsgitter eine Verbindung der Formel:

[Mg<sub>a</sub> Ba<sub>b</sub> Ca<sub>c</sub> Sr<sub>d</sub> Pb<sub>e</sub> Cd<sub>f</sub>] [Si<sub>g</sub> Ti<sub>h</sub> Ge<sub>j</sub>] O<sub>4</sub>,  
wobei 
$$a + b + c + d + e + f = 2$$
;  
 $g + h + j = 1$ ; und

a, b, c, d, e, f jeweils von 0 bis 2 und g, h, j jeweils von 0 bis 1 reichen.

Des Weiteren ist ein Wirtsgitter der Formel:

15 bevorzugt, wobei a + b + c + d = 3; e + f + g = 1; und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 3 und

e, f, g jeweils von 0 bis 1 reichen.

20 Weiterhin eignet sich besonders ein Wirtsgitter der Formel:

[
$$Y_a$$
 La<sub>b</sub>] [ $Si_c$  Ti<sub>d</sub>] O<sub>5</sub>,  
wobei a + b = 2;  
c + d = 1; und  
a, b jeweils von 0 bis 2 und

25 c, d jeweils von 0 bis 1 reichen.

Bevorzugt handelt es sich weiterhin bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

 $[Ba_a\ Ca_b\ Sr_c\ Pb_d\ Cd_e]\ (P_f\ V_g\ As_h\ Si_j\ S_k\ Cr_l\ O_4)_2\text{,}$ 

wobei 
$$a + b + c + d + e = 3$$
;  
 $f + g + h + j + k + l = 1$ ; und  
 $a, b, c, d, e$  jeweils von 0 bis 3 und  
 $f, g, h, j, k, l$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

5

Bevorzug ist auch ein Wirtsgitter der Formel:

$$[Ba_a Ca_b Sr_c Pb_d Cd_e] (P_f V_g As_h Si_j S_k Cr_l O_4)_3 Cl,$$
 wobei  $a + b + c + d + e = 5$ ;

$$f + g + h + j + l = 1$$
; und

10 a, b, c, d, e jeweils von 0 bis 5 und f, g, h, j, k, l jeweils von 0 bis 1 reichen.

Des Weiteren eignet sich besonders ein Wirtsgitter der Formel:

[Naa Kb Rbc Csd] [Se Sef Crg Moh] O4,

15 wobei 
$$a + b + c + d = 2$$
;

$$e + f + g + h = 1$$
; und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 2 und

e, f, g, h jeweils von 0 bis 1 reichen.

20 Des Weiteren eignet sich besonders ein Wirtsgitter der Formel:

wobei 
$$a + b + c + d = 1$$
; und

$$e + f + g + h + i = 1$$
 und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und

e, f, g, h, i jeweils von 0 bis 1 reichen. Besonders bevorzugt ist das Wirtsgitter Ba SO<sub>4</sub>.

Ein weiter bevorzugtes Wirtsgitter ist eine Verbindung der Formel:

 $[Sc_aY_bLa_cCe_dPr_eNd_fPm_gSm_hEu_jGd_kTb_lDy_mHo_nEr_pTm_qYb_rLn_s][Al_uFe_vCr_x]O_3$ ,

wobei a + b + c + d + e + f + g + h + j + k + l + m + n + p + q + r + s = 1; u + v + x = 1; und a, b, c, d, e, f, g, h, j, k, l, m, n, p, q, r, s, u, v, x jeweils von 0 bis 1 reichen.

5 Des Weiteren ist ein Wirtsgitter der Formel:

 $[Y_a Gd_b Sc_c La_d Ln_e]$   $[Al_f Fe_g Cr_h] O_{12}$ bevorzugt, wobei a + b + c + d + e = 3; f + g + h = 5; und

a, b, c, d, e jeweils von 0 bis 3 undf, g, h jeweils von 0 bis 5 reichen.

Ein weiter bevorzugtes Wirtsgitter ist eine Verbindung der Formel:

[Mg<sub>a</sub> Ca<sub>b</sub> Sr<sub>c</sub> Ba<sub>d</sub>] [Al<sub>e</sub> Cr<sub>f</sub> Fe<sub>g</sub> Ga<sub>h</sub>] O<sub>4</sub>, wobei a + b + c + d = 1;

- 15 e + f + g + h = 2; und a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und e, f, g, h jeweils von 0 bis 2 reichen oder eine Verbindung der Formel  $[Mg_a Ca_b Sr_c Ba_d] [Al_e Cr_f Fe_g Ga_h] O_7$ ,
- 20 wobei a + b + c + d = 1;
   e + f + g + h = 4; und
   a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und
   e, f, g, h jeweils von 0 bis 4 reichen.
- 25 Bevorzugt ist auch ein Wirtsgitter der Formel  $Y_2[Si_aTi_bZr_c]$  O<sub>7</sub> oder MgCa<sub>2</sub>[Si<sub>a</sub>Ti<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>] O<sub>7</sub>, wobei a + b + c = 2 und a, b und c jeweils von 0 bis 2 reichen.

-7-

Weiterhin eignet sich als Wirtsgitter eine Verbindung der Formel

[Baa Cab Src] [Sid Tie Zrf] O5,

wobei a + b + c = 3;

d + e + f = 1; und

5 a, b, c jeweils von 0 bis 3 und

d, e, f jeweils von 0 bis 1 reichen.

Weiterhin ist ein Wirtsgitter der Formel

[Ya Lab Zrc] [Pd Sie] O4 bevorzugt,

10 wobei a + b + c = 1;

d + e = 1 und

a, b, c jeweils von 0 bis 1,

d, e jeweils von 0 bis 1 reichen.

Besonders bevorzugt ist Y PO<sub>4</sub>, La PO<sub>4</sub>, Zr Si O<sub>4</sub>.

15

Weiterhin ist ein Wirtsgitter der Formel

K [Ti<sub>2a</sub> Zr<sub>2b</sub>] (P O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bevorzugt,

wobei a + b = 1 und

a, b jeweils von 0 bis 1 reichen.

20 Besonders bevorzugt ist K Ti<sub>2</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K Zr<sub>2</sub> (P O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Wirtsgitter mit starkem Kristallfeld sind insbesondere bevorzugt.

Die Lagen und Formen der Anregungs- und/oder Emissionsbanden sind
abhängig von der Einbaulage der Chromophore im Wirtsgitter. Die Chromophore können in den oxidischen Struktureinheiten des Wirtsgitters sowohl in der Tetraeder- wie auch in der Oktaeder-Konfiguration vorliegen.
Bevorzugt ist jedoch die Tetroxokonfiguration im Wirtsgitter. Des Weiteren hängen die Lagen und Formen der Anregungs- und/oder Emissionsbande

-8-

PCT/EP02/02405

von der Stärke des Kristallfeldes im Wirtsgitter ab. Durch die auftretenden Wechselwirkungen zwischen Chromophor und Wirtsgitter werden die elektronischen Niveaus der Chromophore gegenüber ihren Werten und Anordnung in der Gasphase verändert, d.h. (z.T. gegeneinander) verschoben.

5

10

15

20

25

WO 02/070279

Am Beispiel des Systems Cr³+ in oktaedrischer Umgebung [Imbusch, G.F.; Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials, Ed: B. Di Bartolo; p 165; 1987] wird der Begriff des Kristallfeldes erklärt. Fig. 1a zeigt, wie die Lage und Aufeinanderfolge der elektronischen Niveaus des Chromophors Cr³+ von der Stärke des Kristallfeldes, d.h. der Wechselwirkung zwischen Chromophor und Gitter, abhängen (Tanabe-Sugano-Diagramm). Für schwache oktaedrische Kristallfelder ist der elektronische Zustand ⁴T₂ der erste angeregte Zustand über dem Grundzustand ⁴A₂, man beobachtet eine breitbandige Lumineszenz aus dem Niveau ⁴T₂. Für starke Kristallfelder ist schließlich der nur schwach vom Kristallfeld abhängige Zustand ²E der erste angeregte elektronische Zustand und man beobachtet eine schmalbandige Emission aus diesem Niveau. Analoge Energieniveauschemata können für die erfindungsgemäße (3d)² Konfiguration mit den entsprechenden Bezeichnungen der Niveaus formuliert werden. Für die wichtige oktaedrische (Oh) und tetraedrische (Td) Konfiguration ist die Niveauabfolge in Fig. 1b gezeigt.

Für die Absicherung von Wertdokumenten können sowohl die breitbandige als auch die schmalbandige Lumineszenz verwendet werden, aus Gründen der Selektivität wird jedoch die schmalbandige Lumineszenz bevorzugt.

Diese werden insbesondere von den Chromophoren Mn(V) und Fe(VI) in Wirtsgittern mit starkem Kristallfeld beobachtet.

Von Schmalbandigkeit einer Emission spricht man üblicherweise dann, wenn im Emissionsspektrum die auftretenden Banden eine mittlere Halb-

-9-

wertsbreite von kleiner 50 nm zeigen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass Banden, die eine Halbwertbreite außerhalb dieses Bereichs aufweisen, nicht auch die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

Durch Variation und Kombination der erfindungsgemäßen Chromophore wie auch durch Variation der Wirtsgitter eröffnen sich zahlreiche Möglichkeiten, die Anregungs- und Emissionsspektren der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen zu beeinflussen und so eine Vielzahl von Sicherheitsmerkmalen zu produzieren. Neben der Auswertung der Anregungs- und/oder Emissionsspektren kann ebenso die Lumineszenzlebensdauer zur Unterscheidung herangezogen werden. Bei der Auswertung können neben den Wellenlängen der Anregungs- bzw. Emissionslinien auch deren Anzahl und/oder Form und/oder deren Intensitäten berücksichtigt werden, womit sich eine beliebige Codierung darstellen lässt.

15

20

Die Anzahl der unterscheidbaren erfindungsgemäßen Substanzen lässt sich weiter erhöhen, wenn auch Mischkristalle der Wirtsgitter zugelassen werden oder die Wirtsgitter mit zusätzlichen Dotierungen variiert werden. Z.B. können Apatite und Spodiosite oder Granate und Perovskite in bestimmten Konzentrationsverhältnissen der Ausgangssubstanzen Mischkristalle bilden, bei denen die Gitter ineinander übergehen. Damit verbunden kann das Kristallfeld, das auf den Chromophor wirkt, verändert werden.

Ebenso ist es möglich, über Dotierung zusätzlich zu den erfindungsgemäßen
Chromophoren weitere Chromophore in die Wirtsgitter einzubringen und so
eine kombinierte Lumineszenz beider Systeme oder einen Energieübertrag
zwischen den Systemen zu erreichen und für die Identifizierung zu nutzen.
Beispielsweise eignen sich Seltenerdionen hierfür, die aufgrund ihrer abgeschirmten Schalen ihre typische Lumineszenz auch im Wirtsgitter behalten.

Bevorzugt handelt es sich hierbei um Neodym (Nd)-, Holmium (Ho)-, Erbium (Er)-, Thulium (Tm)- oder Ytterbium (Yb)-Kationen oder Gemische davon.

- Wird das Wertdokument statt mit einer mit mehreren der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen markiert, so lässt sich die Anzahl der unterscheidbaren Kombinationen weiter steigern. Werden zudem verschiedene Mischungsverhältnisse voneinander unterschieden, kann die Anzahl an Kombinationen nochmals gesteigert werden. Die Markierung kann dabei entweder an verschiedenen Stellen des Wertdokuments oder am gleichen Ort erfolgen. Wird die Lumineszenzsubstanz an verschiedenen Stellen des Wertdokumentes auf- bzw. eingebracht, kann so ein räumlicher Code, im einfachsten Fall z.B. ein Barcode, erzeugt werden.
- Weiterhin lässt sich die Fälschungssicherheit des Wertdokuments erhöhen, wenn die spezielle gewählte lumineszierende Substanz z.B. in einem Wertdokument mit anderen Informationen des Wertdokuments verknüpft wird, so dass eine Überprüfung mittels eines geeigneten Algorithmus möglich ist. Selbstverständlich kann das Wertdokument neben der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanz noch weitere zusätzliche Echtheitsmerkmale, wie klassische Fluoreszenz und/oder Magnetismus aufweisen.

Die lumineszierenden Substanzen können gemäß der Erfindung auf verschiedenste Art und Weise in das Wertdokument eingebracht werden. So können die lumineszierenden Substanzen beispielsweise in eine Druckfarbe eingebracht werden. Aber auch ein Zumischen der lumineszierenden Substanz zur Papiermasse oder Kunststoffmasse bei der Herstellung eines Wertdokuments auf der Basis von Papier oder Kunststoff ist möglich. Ebenso können die lumineszierenden Substanzen auf oder in einem Kunststoffträ-

25

WO 02/070279

5

- 11 -

PCT/EP02/02405

germaterial vorgesehen werden, welches beispielsweise wiederum zumindest teilweise in die Papiermasse eingebettet werden kann. Das Trägermaterial, das auf einem geeigneten Polymer, wie z.B. PMMA basiert und in das die erfindungsgemäße lumineszierende Substanz eingebettet ist, kann hierbei die Form eines Sicherheitsfadens, einer Melierfaser oder einer Planchette haben. Ebenso lässt sich zur Produktsicherung die lumineszierende Substanz z.B. direkt in das Material des abzusichernden Gegenstandes, z.B. in Gehäusen und Plastikflaschen einbringen.

10 Das Kunststoff- oder Papierträgermaterial kann jedoch auch an jedem beliebigen anderen Gegenstand, z.B. zur Produktsicherung befestigt werden. Das Trägermaterial ist in diesem Fall vorzugsweise in Form eines Etiketts ausgebildet. Wenn das Trägermaterial Bestandteil des zu sichernden Produkts ist, wie es z.B. bei Aufreißfäden der Fall ist, ist selbstverständlich auch jede an-15 dere Formgebung möglich. In bestimmten Anwendungsfällen kann es sinnvoll sein, die lumineszierende Substanz als unsichtbare Beschichtung auf dem Wertdokument vorzusehen. Sie kann dabei vollflächig oder auch in Form von bestimmten Mustern, wie z.B. Streifen, Linien, Kreisen oder auch in Form von alphanumerischen Zeichen vorliegen. Um die Unsichtbarkeit 20 des Lumineszenzstoffes zu gewährleisten, muss erfindungsgemäß entweder ein farbloser Lumineszenzstoff in der Druckfarbe oder dem Beschichtungslack verwendet werden oder ein farbiger Lumineszenzstoff in einer so geringen Konzentration, dass die Transparenz der Beschichtung gerade noch gegeben ist. Alternativ oder zusätzlich kann auch das Trägermaterial bereits 25 geeignet eingefärbt sein, so dass farbige Lumineszenzstoffe aufgrund ihrer Eigenfarbe nicht wahrgenommen werden.

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen in Form von Pigmenten verarbeitet. Zur besseren Verarbeitung oder zur 5

10

20

25

Erhöhung ihrer Stabilität können die Pigmente insbesondere als individuell verkapselte Pigmentpartikel vorliegen oder mit einem anorganischen oder organischen Coating überzogen werden. Beispielsweise werden die einzelnen Pigmentteilchen hierzu mit einer Silicathülle umgeben und lassen sich so leichter in Medien dispergieren. Ebenso können verschiedene Pigmentpartikel einer Kombination gemeinsam verkapselt werden, z.B. in Fasern, Fäden, Silicathüllen. So ist es z.B. nicht mehr möglich, den "Code" der Kombination nachträglich zu verändern. Unter "Verkapselung" ist dabei ein vollständiges Umhüllen der Pigmentpartikel zu verstehen, während mit "Coating" auch das teilweise Umhüllen bzw. Beschichten der Pigmentpartikel gemeint ist.

Im Folgenden werden einige Beispiele der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanz näher erläutert.

#### 15 Beispiel 1:

Für die Präparation werden die Ausgangsstoffe in oxidischer Form oder Stoffe, die in Oxide überführt werden können, in einem geeigneten Verhältnis, z.B. wie in Gleichung (1) gemischt, mit dem Chromophor versehen und dann geglüht, zerkleinert, gewaschen (z.B. mit Wasser), getrocknet und vermahlen. Als Chromophor können z.B. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> sowie organische Manganverbindungen eingesetzt werden. Ihr Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtmischung, kann bis zu 20 % Gew. betragen. Die Glühung erfolgt im Temperaturbereich von 200 bis 1700 °C und einer Haltezeit von 0.2 bis 24 h, jedoch bevorzugt bei 300 bis 500 °C sowie einer Haltezeit von 0.5 bis 2h.

(1)  $6 \text{ LiOH} + \text{As}_2\text{O}_5 + x \text{ MnCl}_2 \rightarrow 2 \text{ Li}_3\text{AsO}_4 : \text{Mn} + 3 \text{ H}_2\text{O} + x \text{ Cl}_2$ 

- 13 -

Um das Gleichgewicht in Richtung der Produktbildung zu verschieben, kann der Ansatz zusätzlich mit LiCO<sub>3</sub>, bevorzugt 1 bis 5 %, sowie zusätzlichem LiOH, bevorzugt 1 bis 20 % Gew. versetzt werden.

#### 5 Beispiel 2:

10

15

In alkalischem Medium werden entsprechende Mengen an Sulfaten (z.B. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder Chromaten (z.B. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) sowie die Menge des Dotierstoffes, wie z.B. Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> gelöst. Die Dotierung mit Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> kann bis zu 20 % betragen. Durch Verdampfung des Lösungsmittels wird das Produkt gewonnen, welches für die weitere Verwendung vermahlen wird.

Alternativ kann auch eine Festkörperreaktion durchgeführt werden. Dazu wird K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaCl vermahlen und innig mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vermengt. Anschließend wird die Mischung bei Temperaturen zwischen 700 und 1800 °C geglüht. Das Produkt wird für die weitere Verwendung vermahlen.

#### Beispiel: 3

Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren, kann derart abgeändert werden, dass zum Verdampfen des Lösungsmittel ein Sprühtrockner eingesetzt wird.

Ferner kann das alkalische Medium vollständig oder zum Teil, z.B. aus einer Silicatsuspension (z.B. LUDOX® AS-40, Dupont) bestehen. In diesem Fall wird beim Sprühtrocknen ein mit Silicat ummanteltes Material gewonnen. Durch einen anschließenden Glühprozess, vorzugsweise bei Temperaturen von 200 °C bis 600 °C, wird eine SiO2-Schutzschicht erzeugt und die Substanz gegenüber Löslichkeit in Wasser stabilisiert. Zusätzlich kann das Material in ein Polymer, z.B. PMMA eingebettet werden, und zu Folienmaterial verarbeitet werden. Dieses wird anschließend in Planchetten verschnitten.

- 14 -

Weitere Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung werden im Folgenden anhand der Figur 2 erläutert:

Fig. 2 erfindungsgemäßes Sicherheitselement im Querschnitt.

5

10

Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sicherheitselements. Das Sicherheitselement besteht in diesem Fall aus einem Etikett 2, das sich aus einer Papier- oder Kunststoffschicht 3, einer transparenten Abdeckschicht 4 sowie einer Klebstoffschicht 5 zusammensetzt. Dieses Etikett 2 ist über die Kleberschicht 5 mit einem beliebigen Substrat 1 verbunden. Bei diesem Substrat 1 kann es sich um Wertdokumente, Ausweise, Pässe, Urkunden oder dergleichen aber auch um andere zu sichernde Gegenstände, wie beispielsweise CDs, Verpackungen o. ä. handeln. Die lumineszierende Substanz 6 ist in diesem Ausführungsbeispiel im Volumen der Schicht 3 enthalten.

15

Alternativ könnte die lumineszierende Substanz auch in einer nicht gezeigten Druckfarbe enthalten sein, die auf eine der Etikettenschichten, vorzugsweise auf die Oberfläche der Schicht 3 aufgedruckt wird.

20 Statt den Lumineszenzstoff in oder auf einem Trägermaterial vorzusehen, das anschließend als Sicherheitselement auf einem Gegenstand befestigt wird, ist es gemäß der Erfindung auch möglich, die lumineszierende Substanz direkt in das zu sichernde Wertdokument bzw. auf dessen Oberfläche in Form einer Beschichtung vorzusehen.

- 15 -

#### <u>Patentansprüche</u>

1. Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von dotierten Wirtsgittern, dadurch gekennzeichnet, dass das Wirtsgitter mit wenigstens einem Chromophor der Elektronenkonfiguration (3d)<sup>2</sup> dotiert ist.

2. Wertdokument nach Anspruch 1, wobei das Wirtsgitter ein starkes Kristallfeld aufweist.

10

5

3. Wertdokument nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem Chromophor um Titan in der Oxidationsstufe 2 oder Vanadium in der Oxidationsstufe 3 oder Chrom in der Oxidationsstufe 4 oder Mangan in der Oxidationsstufe 5 oder Eisen in der Oxidationsstufe 6 handelt.

15

- 4. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Wertdokument aus Papier oder Kunststoff besteht.
- Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei
   das Echtheitsmerkmal in das Volumen des Wertdokumentes eingebracht oder in einer auf dem Wertdokument aufgebrachten Schicht vorliegt.
- Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei
   die lumineszierende Substanz als unsichtbare zumindest teilweise Beschichtung auf dem Wertdokument vorgesehen ist.
  - 7. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe zugemischt ist.

- 8. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Beschichtung die Form eines oder mehrerer Streifen aufweist.
- 9. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei
   5 das Wirtsgitter zusätzlich mit wenigsten einem Vertreter aus der
   Gruppe der Seltenerdmetallkationen codotiert ist.
- Wertdokument nach Anspruch 9, wobei das Seltenerdmetallkation ausgewählt ist aus Neodym (Nd), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Ytterbium (Yb).
- Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Wirtsgitter ausgewählt ist aus der Klasse der Apatite, Spodiosite, Palmierite, Forsterite, Brushite, Dahllite, Ellestadite, Francolite, Monetite, Morinite, Whitlockite, Wilkeite, Voelckerite, Pyromorphite, Granate, Perovskite, Silicate, Titanate, Vanadate, Phosphate.
  - 12. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:
- 20  $[Ba_a Ca_b Sr_c Pb_d Cd_e (P_f V_g As_h Si_j S_k Cr_l O_4)_3 F_m Cl_n Br_p (OH)_q]_x$  handelt, wobei

$$a + b + c + d + e = 5;$$

$$f + g + h + j + k + l = 1;$$

$$m + n + p + q = 1;$$

x = 1 oder 2; und

a, b, c, d, e jeweils von 0 bis 5;

f, g, h, j, k, l, m, n, p, q jeweils von 0 bis 1 reichen.

13. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um ein Verbindung der Formel:

[Mg<sub>a</sub> Ba<sub>b</sub> Ca<sub>c</sub> Sr<sub>d</sub> Pb<sub>e</sub> Cd<sub>f</sub>] [P<sub>g</sub> V<sub>h</sub> As<sub>j</sub> Si<sub>k</sub> S<sub>l</sub> Cr<sub>m</sub>] O<sub>4</sub> [F<sub>n</sub> Cl<sub>p</sub> Br<sub>q</sub> (OH)<sub>r</sub>] handelt, wobei a + b + c + d + e + f = 2;

5 g+h+j+k+l+m=1;

n + p + q + r = 1; und

a, b, c, d, e, f jeweils von 0 bis 2;

g, h, j, k, l, m, n, p, q, r jeweils von 0 bis 1 reichen.

10 14. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

 $[Mg_a\ Ba_b\ Ca_c\ Sr_d\ Pb_e\ Cd_f]\ [Si_g\ Ti_h\ Ge_j]\ O_4$ 

handelt, wobei a + b + c + d + e + f = 2;

g + h + j = 1; und

a, b, c, d, e, f jeweils von 0 bis 2 und

g, h, j jeweils von 0 bis 1 reichen.

15. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

20 [Lia Nab Kc Rbd] [Pe Asf Vg] O4

handelt, wobei a + b + c + d = 3;

e + f + g = 1; und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 3 und

e, f, g jeweils von 0 bis 1 reichen.

25

16. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

[Ya Lab] [Sic Tid] O5

handelt, wobei a + b = 2;

$$c + d = 1$$
; und

- a, b, jeweils von 0 bis 2 und
- c, d jeweils von 0 bis 1 reichen.
- 5 17. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11 wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

$$[Ba_a Ca_b Sr_c Pb_d Cd_e] (P_f V_g As_h Si_j S_k Cr_l O_4)_2$$

handelt, wobei a + b + c + d + e = 3;

$$f + g + h + j + k + l = 1;$$

- a, b, c, d, e jeweils von 0 bis 3 und f, g, h, j, k, l jeweils von 0 bis 1 reichen.
  - 18. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:
- 15 [Baa Cab Src Pbd Cde] (Pf Vg Ash Sij Sk Crl O4)3 Cl

handelt, wobei a + b + c + d + e = 5;

$$f + g + h + j + l = 1;$$

a, b, c, d, e jeweils von 0 bis 5 und

f, g, h, j, k, l jeweils von 0 bis 1 reichen.

20

19. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

[Naa Kb Rbc Csd] [Se Sef Crg Moh] O4

handelt, wobei 
$$a + b + c + d = 2$$
;

25 
$$e + f + g + h = 1$$
;

- a, b, c, d jeweils von 0 bis 2 und
- e, f, g, h jeweils von 0 bis 1 reichen.

20. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

[Mga Cab Src Bad] [Se Sef Crg Moh Wi] O4

handelt, wobei a + b + c + d = 1;

- 6 + f + g + h + i = 1 und
  - a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und
  - e, f, g, h, i jeweils von 0 bis 1 reichen.
- 21. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei
   10 es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

 $[Sc_aY_bLa_cCe_dPr_eNd_fPm_gSm_hEu_jGd_kTb_lDy_mHo_nEr_pTm_qYb_rLn_s][Al_uFe_vCr_x] = 0$ 

handelt, wobei a + b + c + d + e + f + g + h + j + k + l + m + n + p + q + r + s = 1;

- 15 u + v + x = 1;
  - a, b, c, d, e , f, g, h, j, k, l, m, n, p, q, r ,s, u, v, x jeweils von 0 bis 1 reichen.
- Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei
   es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

[Ya Gdb Scc Lad Lne] [Alf Feg Crh] O12

handelt, wobei a + b + c + d + e = 3;

$$f + g + h = 5$$
;

a, b, c, d, e jeweils von 0 bis 3 und

- 25 f, g, h jeweils von 0 bis 5 reichen.
  - 23. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

    [Mga Cab Src Bad] [Ale Crf Feg Gah] O4

handelt, wobei a + b + c + d = 1;
e + f + g + h = 2;
a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und
e, f, g, h jeweils von 0 bis 2 reichen
oder eine Verbindung der Formel
[Mga Cab Src Bad] [Ale Crf Feg Gah] O7
handelt, wobei a + b + c + d = 1;
e + f + g + h = 4;
a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und
e, f, g, h jeweils von 0 bis 4 reichen.

- 24. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel
- 15  $Y_2$  [Si<sub>a</sub>Ti<sub>b</sub>ZR<sub>c</sub>] O<sub>7</sub> oder MgCa<sub>2</sub> [Si<sub>a</sub>Ti<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>] O<sub>7</sub> handelt, wobei a + b + c = 2 und

a, b und c jeweils von 0 bis 2 reichen.

20 25. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel

[BaaCabSrc] [SidTieZrf] O5

handelt, wobei 
$$a + b + c = 3$$
;

25 d + e + f = 1; und

a, b, c jeweils von 0 bis 3 und

d, e, f jeweils von 0 bis 1 reichen.

25

26. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel

 $[Y_a La_b Zr_c] [P_d Si_e] O_4$  handelt, wobei

$$a + b + c = 1$$
;

5 d + e = 1; und

a, b, c jeweils von 0 bis 1 und

d, e jeweils von 0 bis 1 reichen.

Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei
es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:

K [ $Ti_{2a} Zr_{2b}$ ] (P O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> handelt, wobei

a + b = 1; und

a, b jeweils von 0 bis 1 reichen.

- 15 28. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 27, wobei die Chromophoren im Wirtsgitter in der Tetroxokonfiguration vorliegen.
- 29. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 28, wobei
   20 die lumineszierende Substanz als Pigmentpartikel vorliegt.
  - 30. Sicherheitselement, welches ein Trägermaterial und zumindest eine lumineszierende Substanz auf der Basis von dotierten Wirtsgittern aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass das Wirtsgitter mit wenigstens einem Chromophor der Elektronenkonfiguration (3d)<sup>2</sup> dotiert ist.
  - 31. Sicherheitselement nach Anspruch 30, wobei das Wirtsgitter ein starkes Kristallfeld aufweist.

- 22 -

- 32. Sicherheitselement nach Anspruch 30 oder 31, wobei das Sicherheitselement die Form eines Streifens oder Bandes aufweist.
- 33. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 30 bis 32,
   5 wobei das Trägermaterial als Sicherheitsfaden, Planchette oder Melierfaser ausgebildet ist.
- 34. Sicherheitselement nach wenigsten einem der Ansprüche 30 bis 33,
   dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitselement als Etikett ausgebildet ist.
  - 35. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 30 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine lumineszierende Substanz in dem Trägermaterial eingebettet oder auf das Trägermaterial aufgebracht ist.
    - 36. Verfahren zur Herstellung eines Wertdokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe zugesetzt wird.

20

15

37. Verfahren zur Herstellung eines Wertdokuments nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch einen Beschichtungsprozess aufgetragen wird.

25

38. Verfahren zur Herstellung eines Wertdokuments nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz in das Volumen des Wertdokumentes eingearbeitet wird.

- 23 -

39. Verfahren zur Herstellung eines Wertdokuments nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch entsprechend präparierte Melierfasern dem Wertdokument zugeführt wird.

5

40. Verfahren zur Herstellung eines Wertdokuments nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch einen entsprechend präparierten Sicherheitsfaden dem Wertdokument zugeführt wird.

10

15

- 41. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertdokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 29 oder eines Sicherheitselementes nach wenigstens einem der Ansprüche 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Wellenlängen und/oder Anzahl und/oder die Form und/oder die Intensitäten der Emissionslinien und/oder der Anregungsbanden der lumineszierenden Substanzen ausgewertet werden.
- 42. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertdokumentes oder Sicherheitselementes nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionslinien und/oder Anregungsbanden eine Codierung darstellen.
- 43. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertdokumentes nach we25 nigstens einem der Ansprüche 1 bis 29 oder eines Sicherheitselementes nach wenigstens einem der Ansprüche 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Lumineszenzlebensdauern der lumineszierenden
  Substanzen ausgewertet werden.

FIG.1a

FIG.1b

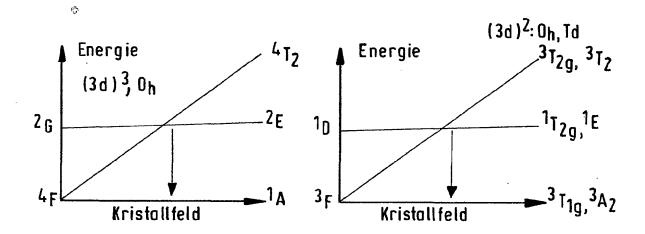
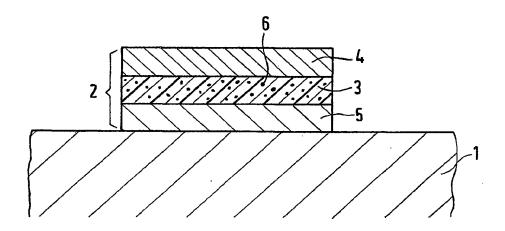


FIG. 2



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interpolation No PCT/EP 02/02405

		1017 E1 3.	
A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER B42D15/00 B42D15/10 G07D7/1	2	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifi	cation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do	commentation searched (classification system followed by classificat B42D G07D B41M D21H G06K	tion symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent that	_	
	lata base consulted during the International search (name of data b PI Data, EPO-Internal, IBM-TDB, CHE		
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
х	DE 44 19 089 A (BASF AG) 7 December 1995 (1995-12-07) column 1, line 1 - line 17 column 2, line 40 - line 47 column 2, line 67 -column 3, lin column 3, line 11; claims 1-5 column 4, line 40 - line 63	e 12	1-43
А	DE 198 04 021 A (GIESECKE & DEVR 5 August 1999 (1999-08-05) claims 1-27; examples 1-5 column 1, line 1 - line 6 column 1, line 57 - line 61	IENT GMBH)	1-43
Furth	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are lister	d in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>'E' earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>'O' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> <li>'T' later document published after the international or priority date and not in conflict with chart invention</li> <li>'T' later document published after the international filing date but later than the priority date date of the art which is not considered to understand the international filing date but later than the priority date claimed</li> <li>'T' later document published after the international international international filing date but later than the priority date and not in conflict with chart invention</li> <li>'T' later document published after the international international international filing date but later document published after the international inventive in the international inventive and considered to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand the priority date and not in conflict with check to understand</li></ul>			h the application but neory underlying the claimed invention of the considered to ocument is taken alone claimed invention nventive step when the oure other such docu-ous to a person skilled tramily
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report
	6 June 2002	04/07/2002	
Name and n	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer Bacon, A	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inti mal Application No
PCT/EP 02/02405

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 4419089	Α	07-12-1995	DE	4419089 A1	07-12-1995
			ΑT	159974 T	15-11-1997
			CA	2191621 A1	07-12-1995
			DE ·	59500957 D1	11-12-1997
			WO	9533009 A1	07-12-1995
			EP	0763074 A1	19-03-1997
			ES	2108582 T3	16-12-1997
			FΙ	964780 A	29-11-1996
			JР	10502949 T	17-03-1998
			US	5693135 A	02-12-1997
DE 19804021	Α	05-08-1999	DE	19804021 A1	05-08-1999
			ΑU	2923299 A	16-08-1999
			BR	9904790 A	08-03-2000
			BR	9904817 A	23-05-2000
			CN	1255895 T	07-06-2000
			WO	9938701 A1	05-08-1999
			EΡ	0975469 A1	02-02-2000
			NO	994740 A	29-09-1999
			US	6344261 B1	05-02-2002

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 02/02405

_		TOTALL OF	2/02403
a. klassii IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B42D15/00 B42D15/10 G07D7/12		
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo B42D G07D B41M D21H G06K	le)	
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na PI Data, EPO-Internal, IBM-TDB, CHEM		* '
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 19 089 A (BASF AG) 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 17 Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 47 Spalte 2, Zeile 67 -Spalte 3, Zei Spalte 3, Zeile 11; Ansprüche 1-5 Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 63		1-43
A	DE 198 04 021 A (GIESECKE & DEVRI 5. August 1999 (1999-08-05) Ansprüche 1-27; Beispiele 1-5 Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 6 Spalte 1, Zeile 57 - Zeile 61 	ENT GMBH)	1-43
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehrnen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
Besondere  'A' Veröffe aber n  E' älteres Anmel  'L' Veröffe schein andere soll od ausge 'O' Veröffe eine B  P' Veröffe dem b  Datum des	m internationalen Anmeldedatum  ht worden ist und mit der  ur zum Verständnis des der  so der der ihr zugrundeliegenden  eutung; die beanspruchte Erfindung  lichung nicht als neu oder auf  rachtet werden  eutung; die beanspruchte Erfindung  jkeit beruhend betrachtet  int ehren oder mehreren anderen  in Verbindung gebracht wird und  in naheliegend ist  en Patenttamille ist  secherchenberichts		
2	6. Juni 2002	04/07/2002	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Hecherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2260 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bacon, A	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichu. ...., Jie zur selben Patentfamilie gehören

Inte ales Aktenzeichen PCT/EP 02/02405

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4419089	A	07-12-1995	DE	4419089 A1	07-12-1995
			ΑT	159974 T	15-11-1997
			CA	2191621 A1	07-12-1995
			DE	59500957 D1	11-12-1997
			WO	9533009 A1	07-12-1995
			EP	0763074 A1	19-03-1997
			ES	2108582 T3	16-12-1997
			FΙ	964780 A	29-11-1996
			JP	10502949 T	17-03-1998
			US	5693135 A	02-12-1997
DE 19804021	A	05-08-1999	DE	19804021 A1	05-08-1999
22 2300 1022	,,	00 00 1555	ΑÜ	2923299 A	16-08-1999
			BR	9904790 A	08-03-2000
			BR	9904817 A	23-05-2000
			CN	1255895 T	07-06-2000
			WO	9938701 A1	05-08-1999
			EP	0975469 A1	02-02-2000
			NO	994740 A	29-09-1999
			บร	6344261 B1	05-02-2002